

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/00976 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: F02D 41/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04086

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Mai 2000 (06.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 28 725.2 23. Juni 1999 (23.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse  
225, D-70567 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖGNER, Walter  
[DE/DE]; Neckarhalde 24, D-71686 Remseck (DE).  
HARDENBERG, Kirsten [DE/DE]; Kirschweinberg  
43, D-70327 Stuttgart (DE). HERTZBERG, Andreas  
[DE/DE]; Geranienweg 31, D-70374 Stuttgart (DE).  
KARL, Günter [DE/DE]; Rotenackerstrasse 77, D-73732

Esslingen (DE). KRUTZSCH, Bernd [DE/DE]; Eichen-  
dorfstrasse 8, D-73770 Denkendorf (DE). MARK, Renate  
[DE/DE]; Telemannstrasse 26, D-71223 Leonberg (DE).  
RUZICKA, Norbert [DE/DE]; Hohenwartstrasse 24/4,  
D-71144 Steinenbronn (DE). SCHÖN, Christof [DE/DE];  
Wjlh.-Enssle-Strasse 163, D-73630 Remshalden (DE).  
SCHIRÖDER, Doris [DE/DE]; Fuchsweg 33, D-71063  
Sindelfingen (DE). VOIGTLÄNDER, Dirk [DE/DE];  
Weilimdorfer Strasse 7, D-70825 Korntal-Münchingen  
(DE). WEIBEL, Michel [FR/DE]; Bernsteinstrasse  
30, D-70619 Stuttgart (DE). WENNINGER, Günter  
[DE/DE]; Alte Dorfstrasse 36 A, D-70599 Stuttgart (DE).

(74) Anwälte: DAHMEN, Toni usw.; DaimlerChrysler AG,  
Intellectual Property Management, FTP-C 106, D-70546  
Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

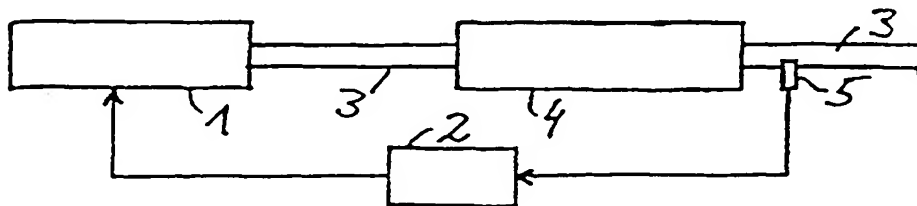
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DESULFATING A NITROGEN OXIDE ADSORBER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DESULFATISIERUNG EINES STICKOXIDABSORBERS



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for desulfating a nitrogen oxide adsorber (4) of an exhaust gas purification facility for a combustion device by means of desulfating phases carried out from time to time by a corresponding desulfating control unit. According to the invention, the carbon monoxide content and/or the lambda value of the exhaust gas flow exiting the nitrogen oxide adsorber is detected during the corresponding desulfating phase. The desulfating control unit (2) takes into account a local maximum (M) occurring in the detected temporal course of the carbon monoxide content or a flank (F) descending from a temporary plateau value (P) occurring in the detected temporal course of the lambda value as a criterion for ending the desulfating phase.

(57) Zusammenfassung: Die Vorrichtung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Desulfatierung eines Stickoxidadsorbers (4) einer Abgasreinigungsanlage für eine Verbrennungseinrichtung mittels von Zeit zu Zeit von einer entsprechenden Desulfatisierungssteuereinheit durchgeführter Desulfatisierungsphasen. Erfindungsgemäss wird während der jeweiligen Desulfatisierungsphase der Kohlenmonoxidgehalt und/oder der Lambdawert des den Stickoxidadsorber verlassenden Abgasstroms erfasst und von der Desulfatisierungssteuereinheit (2) ein im erfassten zeitlichen Verlauf des Kohlenmonoxidgehaltes auftretendes lokales Maximum (M) bzw. eine im erfassten zeitlichen Verlauf des Lambdawertes auftretende, von einem temporären Plateauwert (P) aus abfallende Flanke (F) als Kriterium für eine Beendigung der Desulfatisierungsphase herangezogen.

WO 01/00976 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

Verfahren und Vorrichtung zur Desulfatisierung  
eines Stickoxidabsorbers

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Desulfatisierung eines Stickoxidabsorbers einer Abgasreinigungsanlage für eine Verbrennungseinrichtung mittels von Zeit zu Zeit durchgeführter Desulfatisierungsphasen.

Es ist bekannt, in Abgasreinigungsanlagen für vorwiegend mager betriebene Verbrennungseinrichtungen, wie sogenannte Magermotoren von Kraftfahrzeugen, Stickoxidabsorber vorzusehen, meist in Form sogenannter Stickoxidabsorberkatalysatoren. In Magerbetriebsphasen der Verbrennungseinrichtung, während denen meist eine erhöhte Stickoxidkonzentration im Abgas vorliegt, werden die Stickoxide im Stickoxidabsorber adsorptiv zwischengepeichert, überwiegend in Nitratform. Spätestens wenn der Stickoxidabsorber seinen vollen Beladungsgrad erreicht hat, wird er vom Adsorptionsbetrieb auf Desorptionsbetrieb umgestellt, in welchem die zwischengespeicherten Stickoxide wieder desorbiert und anschließend z.B. in einer Reduktionsreaktion zu Stickstoff umgewandelt werden können. Dazu wird unter anderem der Betrieb der Verbrennungseinrichtung von mager auf fett umgestellt, wobei wie üblich unter Mager- bzw. Fettbetrieb ein Betrieb mit oberhalb bzw. unterhalb des stöchiometrischen Wertes eines liegendem Luft/ Kraftstoff-Verhältnis  $\lambda$ , auch Luftverhältnis genannt, des in der Verbrennungseinrichtung verbrannten Luft/Kraftstoff-Gemischs zu verstehen ist.

-2-

Eine bekannte Schwierigkeit solcher Anlagen besteht darin, daß aufgrund von Schwefel, der in üblichen Kraftstoffen und Motorölen enthalten ist, Schwefeldioxid im Abgas vorliegt, das durch Sulfatbildung zu einer Schwefelvergiftung des Stickoxidadsorbers führen kann, die dessen Stickoxid-Speicherkapazität mit der Zeit herabsetzt. Es ist daher bekannt, den Stickoxidadsorber immer dann, wenn er in seiner Stickoxid-Speicherkapazität merklich nachläßt, einem Desulfatisierungsvorgang zu unterziehen, um ihn von dem angelagerten Sulfat zu befreien. Dabei soll der Begriff Stickoxidadsorber vorliegend sowohl den Fall umfassen, daß dieser aus einem einzigen Adsorberkörper besteht, als auch den gleichermaßen bekannten Fall, daß dem eigentlichen Stickoxid-Adsorberkörper eine sogenannte  $\text{SO}_x$ -Falle vorgeschaltet ist, welche die Schwefeloxide zwischenspeichert und so vom Stickoxid-Adsorberkörper fernhält und in analoger Weise von Zeit zu Zeit einer Desulfatisierung unterzogen wird.

Zur Desulfatisierung des Stickoxidadsorbers ist es bekannt, die Abgaszusammensetzung von mager auf fett umzustellen, z.B. durch entsprechende Betriebsumstellung der Verbrennungseinrichtung, und die Temperatur im Abgasstrang zu erhöhen, z.B. durch einen zu höheren Abgastemperaturen führenden Betrieb der Verbrennungseinrichtung und/oder durch eine elektrische Heizeinrichtung. Ein derartiges Desulfatisierungsverfahren ist in der Offenlegungsschrift EP 0 636 770 A1 beschrieben. Weitere, ähnliche Desulfatisierungsverfahren, die zusätzlich eine Sekundärluftzuführung oder einen geteilten Betrieb eines die Verbrennungsquelle darstellenden, mehrzylindrigen Verbrennungsmotors mit zu einem Teil fett und zum übrigen Teil mager betriebenen Zylindern beinhalten, sind in der Offenlegungsschrift DE 195 22 165 A1 und den älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen Nr. 197 47 222.2 und 198 02 631.5 beschrieben.

Während der Desulfatisierung des Stickoxidadsorbers gelangen Schwefelverbindungen in das den Stickoxidadsorber ver-

- 3 -

lassende Abgas, wobei insbesondere Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff auftreten. Letzterer hat bekanntermaßen einen stechenden Geruch und führt bereits bei relativ geringen Konzentrationen zu einer Geruchsbelästigung.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung der eingangs genannten Art zugrunde, mit denen sich der Stickoxidadsorber wirksam desulfatisieren läßt und bei denen Maßnahmen für eine möglichst geringe Emission von Schwefelwasserstoff getroffen sind.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Desulfatisierungsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie einer zu dessen Durchführung geeigneten Desulfatisierungsvorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 2.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren nach Anspruch 1 und die erfindungsgemäße Vorrichtung nach Anspruch 2 wird der Gehalt an Kohlenmonoxid (CO) und/oder der Lambdawert des den Stickoxidadsorber verlassenden Abgasstroms während einer jeweiligen Desulfatisierungsphase erfaßt. Untersuchungen haben gezeigt, daß nach Beginn einer Desulfatisierungsphase, der die Umschaltung von einer mageren auf eine fette Abgaszusammensetzung beinhaltet, zunächst eine Freisetzung von Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) auftritt, daß im Verlauf dieser Schwefeldioxid-Freisetzung zum einen der Kohlenmonoxidgehalt des Abgases bis auf ein lokales Maximum anzusteigen beginnt, von wo aus er dann zunächst wieder abfällt, und zum anderen der Lambdawert des Abgases zunächst nur bis auf einen temporären Plateauwert im Bereich des stöchiometrischen Wertes eins abfällt und dort einige Zeit verharret, bevor er mit einer beobachtbar steilen Flanke auf einen entsprechenden Zielwert abfällt. Erst nach Auftreten dieses lokalen Maximums in der CO-Konzentrationskurve bzw. der vom Plateauwert auf den Zielwert abfallenden Flanke des Lambdawertes setzt eine merkliche Bildung von Schwefelwasserstoff

-4-

(H<sub>2</sub>S) ein. Diese Erkenntnis wird vorliegend dazu genutzt, während der Desulfatisierungsphase durch die Erfassung des CO-Gehaltes das Auftreten von dessen lokalem Maximum bzw. durch Erfassung des Lambdawertes das Auftreten von dessen abfallender Stufenflanke zu detektieren und dies als Kriterium für ein Beenden der Desorptionsphase heranzuziehen.

Damit läßt sich sowohl ein zu frühes als auch ein unter dem Gesichtspunkt der Schwefelwasserstoffemissionen zu spätes Beenden der jeweiligen Desulfatisierungsphase vermeiden. Bei einer zu frühen Beendigung würde die Regeneration unvollständig bleiben, und zwar, wie Untersuchungen zeigen, selbst bei mehrfacher aufeinanderfolgender Wiederholung solcher zu kurzer Desulfatisierungsphasen. Bei zu langer Dauer der Desulfatisierungsphase würden merkliche Mengen an Schwefelwasserstoff entstehen, die unerwünschterweise mit dem Abgas emittiert oder mit entsprechendem Zusatzaufwand unschädlich gemacht werden müßten. Durch das Beenden der Desulfatisierungsphase zum Zeitpunkt des Auftretens des lokalen Maximums in der CO-Gehaltskurve bzw. der abfallenden Stufenflanke in der Lambdawertkurve oder zu einem definierten, geringfügig späteren Zeitpunkt läßt sich hingegen einerseits eine im wesentlichen vollständige Desulfatisierung und damit Regeneration des Stickoxidadsorbers erreichen und andererseits die Entstehung merklicher Mengen an Schwefelwasserstoff ohne weitere Zusatzmaßnahmen vermeiden. Je nach Anwendungsfall können zur vollständigen Desulfatisierung des Stickoxidadsorbers nur eine oder mehrere aufeinanderfolgende Desulfatisierungsphasen dieser Art vorgesehen sein, die dann jeweils von einem kurzzeitigen Wechsel auf eine magere Abgaszusammensetzung unterbrochen werden.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen veranschaulicht und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Blockdiagramm einer Verbrennungseinrichtung mit zugeordneter Abgasreinigungsanlage

mit Stickoxid-Adsorberkatalysator und einer zugehörigen Desulfatisierungsvorrichtung,

Fig. 2 ein Kurvendiagramm zur Darstellung der Konzentrationen verschiedener Abgasbestandteile stromabwärts des Stickoxidadsorbers während einer Testbetriebsphase der Verbrennungseinrichtung von Fig. 1 einschließlich eines Desulfatisierungsvorgangs,

Fig. 3 ein detailliertes Kurvendiagramm entsprechend Fig. 2 über den Zeitraum des Desulfatisierungsvorgangs mit Kohlenmonoxidgehalt-Auswertung und

Fig. 4 ein detailliertes Kurvendiagramm über den Zeitraum eines Desulfatisierungsvorgangs mit Lambdawert-Auswertung.

Fig. 1 zeigt schematisch eine Verbrennungseinrichtung 1, bei der es sich z.B. um einen vorwiegend mager betriebenen Ottomotor oder Dieselmotor eines Kraftfahrzeuges handeln kann und der eine Abgasreinigungsanlage zugeordnet ist. Die Abgasreinigungsanlage beinhaltet einen im Abgasstrang 3 der Verbrennungseinrichtung 1 liegenden katalytisch wirksamen Stickoxidadsorber, d.h. einen Stickoxid-Adsorberkatalysator 4.

Dem allgemeinen Wunsch nach minimalem Kraftstoffverbrauch entsprechend wird die Verbrennungseinrichtung 1 möglichst viel im Magerbetrieb gefahren, soweit dies die Betriebssituation zulässt. Der Magerbetrieb resultiert aber in der Regel in einem erhöhten Stickoxidanteil im Abgas der Verbrennungseinrichtung 1. Der Adsorberkatalysator 4 dient dazu, während dieser Betriebsphasen im Adsorptionsbetrieb die Stickoxide durch Adsorption aus dem Abgasstrom zu entfernen. Sobald seine Stickoxidaufnahmefähigkeit erschöpft ist, wird auf Desorptionsbetrieb umgestellt. In der Desorptionsphase wird der Adsorberkatalysator 4 regeneriert, indem die zuvor primär in Nitrat- oder Nitritform eingelagerten

Stickoxide wieder desorbiert und umgewandelt werden. Für diese Umwandlung sind mehrere, hier nicht weiter interessierende, herkömmliche Vorgehensweisen möglich, wie Abgasrückführung oder katalytische Reduktion unter Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels, wie unverbrannter Kraftstoff oder Ammoniak, über die Verbrennungseinrichtung 1 oder über eine externe Einspreisung direkt in den Abgasstrang 3. Nach vollständiger Desorption der Stickoxide kann dann wieder auf Adsorptionsbetrieb umgestellt werden. Durch Einstellen geeigneter Bedingungen läßt sich die Desorption relativ rasch ausführen, so daß die Desorptionsphasen gegenüber den Adsorptionsphasen vergleichsweise kurz gehalten werden können. Neben dieser Stickoxidreinigungsfunktion können für die Abgasreinigungsanlage weitere Abgasreinigungsfunktionalitäten in herkömmlicher Weise vorgesehen sein, was hier nicht weiter von Interesse und daher nicht gezeigt ist.

Bei Verwendung schwefelhaltiger Brennstoffe für die Verbrennungseinrichtung 1, z.B. üblicher schwefelhaltiger Kraftstoffe für Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren, wird neben Stickoxiden auch im Abgas enthaltener Schwefel in den Adsorberkatalysator 4 vor allem in Sulfatform eingelagert. Die Schwefeleinlagerung ist gegenüber den üblichen Stickoxiddesorptionsbedingungen ziemlich resistent, so daß der im Adsorptionsbetrieb eingelagerte Schwefel während des Stickoxid-Desorptionsbetriebs nicht vollständig freigesetzt wird. Da der eingelagerte Schwefel die Stickoxidadsorptionszentren des Adsorberkatalysators 4 blockiert, tritt mit der Zeit eine Schwefelvergiftung desselben auf, die dazu führt, daß dessen Stickoxidspeicherfähigkeit nachläßt. Wenn die Stickoxidspeicherkapazität unter einen bestimmten Wert gesunken ist, wird daher ein Desulfatisierungsvorgang durchgeführt, in welchem der Adsorberkatalysator 4 über eine Zeitdauer, die typischerweise deutlich länger ist als diejenige einer jeweiligen Stickoxiddesorptionsphase, geeigneten Desulfatisierungsbedingungen unterworfen wird.



-7-

Dies beinhaltet zum einen zu Beginn der Desulfatisierungsphase einen raschen Wechsel von einer zuvor vorliegenden mageren Abgaszusammensetzung auf eine fette Abgaszusammensetzung, z.B. dadurch, daß der Verbrennungseinrichtung 1 ein fettes anstelle eines mageren Luft/Kraftstoff-Gemischs zugeführt wird oder Kohlenwasserstoffe von außen in den Abgasstrang zudosiert werden. Zum anderen wird für die Einhaltung einer geeigneten Desulfatisierungstemperatur von z.B. 600°C oder darüber gesorgt. Hierdurch werden die an das Katalysatormaterial des Adsorberkatalysators 4 angelagerten Sulfate instabil und können desorbiert werden.

In den Fig. 2 und 3 ist in Diagrammform das Ergebnis eines experimentellen Testbetriebs des Systems von Fig. 1 zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration verschiedener Abgasbestandteile im Abgas stromabwärts des Adsorberkatalysators 4 speziell auch während einer Desulfatisierungsphase wiedergegeben. In Fig. 2 sind über einen Zeitraum von 110min mit einer Temperaturkennlinie T die Abgastemperatur, mit einer Schwefeldioxid-Kennlinie SO<sub>2</sub> der Schwefeldioxidgehalt des Abgasstroms, mit einer Kennlinie H<sub>2</sub>S der Schwefelwasserstoffgehalt des Abgasstroms und mit einer Kennlinie COS der COS(Kohlenstoffoxisulfid)-Gehalt des Abgasstroms, jeweils in ihrem Zeitverlauf wiedergegeben, erfaßt durch entsprechende Sensoren im Abgasstrang 3 stromabwärts des Adsorberkatalysators 4 während der Testbetriebsphase. Das Diagramm von Fig. 3 zeigt in größerem Detail über einen Zeitraum einer Desulfatisierungsphase von 82min bis 95min nach Beginn der Testbetriebsphase mit einer Kennlinie O<sub>2</sub> die Konzentration an Sauerstoff, mit einer Kennlinie SO<sub>2</sub>/1000 den um den Faktor 1000 verkleinerten SO<sub>2</sub>-Gehalt, mit einer Kennlinie H<sub>2</sub>S/1000 den ebenfalls um den Faktor 1000 verkleinerten H<sub>2</sub>S-Gehalt, mit einer Kennlinie H<sub>2</sub>\*2 den um den Faktor 2 erhöhten Wasserstoffgehalt und mit einer Kennlinie CO\*2 den ebenfalls um den Faktor 2 vergrößerten Kohlenmonoxidgehalt des Abgases stromabwärts des Adsorberkatalysators 4, wobei wie auch in Fig. 2 alle ge-

- 8 -

nannten Größen quantitativ in ihrem zeitlichen Verlauf abgetragen sind.

Wie in Fig. 2 dargestellt, wird über einen Anfangszeitraum von ca. 85min die Verbrennungseinrichtung 1 im Magerbetrieb derart gefahren, daß das Luftverhältnis  $\lambda$  des von der Verbrennungseinrichtung 1 emittierten Abgases im mageren Bereich liegt, beispielhaft bei  $\lambda=1,05$ . Anschließend wird dann zu Beginn der Desulfatisierungsphase sprungartig auf Fettbetrieb gewechselt, im Beispiel von Fig. 2 auf ein Abgasluftverhältnis im fetten Bereich von  $\lambda=0,98$ . Der Wechsel von Mager- auf Fettbetrieb spiegelt sich im sprungartigen Abfall des Sauerstoffgehaltes im Abgas zum Umschaltzeitpunkt auf Desorptionsbetrieb wieder, wie an der Sauerstoffkennlinie O<sub>2</sub> in Fig. 3 ersichtlich.

Aus den Fig. 2 und 3 ist des weiteren gut erkennbar, daß sofort nach dem Beginn der Desulfatisierungsphase zum Zeitpunkt  $t=85\text{min}$  die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas stromabwärts des Adsorptionskatalysators 4 steil ansteigt, nach ca. 2min ein Maximum erreicht und danach relativ symmetrisch wieder abfällt. Dies zeigt an, daß durch die beginnende Desulfatisierungsphase Schwefel aus dem Adsorberkatalysator 4 freigesetzt wurde.

Deutlich ist des weiteren anhand der Schwefelwasserstoffkennlinie H<sub>2</sub>S zu erkennen, daß die Bildung von Schwefelwasserstoff nicht wie die Schwefeldioxidbildung sofort mit Beginn der Desulfatisierungsphase, sondern demgegenüber verzögert einsetzt. Im gezeigten Beispiel steigt die Schwefelwasserstoffkonzentration erst ca. 3min nach Beginn der Desulfatisierungsphase merklich bis zum Erreichen eines Maximums an, wonach sie wieder etwas langsamer abfällt. Interessant ist nun der Verlauf der Kohlenmonoxidkonzentration während der Desulfatisierung. Wie sich anhand der zugehörigen Kennlinie CO\*2 ergibt, steigt die CO-Konzentration im Abgas stromabwärts des Adsorberkatalysators 4 nach dem Beginn der Desulfatisierung zunächst während etwa 1min nur

-9-

langsam und dann innerhalb von 0,5min steil an, bis sie bei einem Zeitpunkt von etwa  $t=87\text{min}$  nach Beginn des Testbetriebs, d.h. ungefähr zum Zeitpunkt maximaler  $\text{SO}_2$ -Freisetzung, ein lokales Maximum M annimmt, von dem aus sie zunächst wieder langsam abfällt, bevor sie dann später erneut anzusteigen beginnt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß dieses lokale Maximum in der  $\text{CO}^2$ -Kennlinie des Kohlenmonoxidgehalts stets vor dem Einsetzen merklicher Schwefelwasserstoffbildung zu einem Zeitpunkt auftritt, zu dem bereits signifikante Schwefelmengen im Adsorberkatalysator 4 desorbiert und als Schwefeldioxid emittiert wurden. Dieses Erkenntnis wird vorliegend dazu ausgenutzt, das Auftreten des lokalen Maximums M der CO-Konzentration im Abgas stromabwärts des Adsorberkatalysators 4 während einer Desulfatisierungsphase als Kriterium für eine rechtzeitige Beendigung derselben heranzuziehen, bevor sich merklich Schwefelwasserstoff entwickelt. Dazu kann die Desulfatisierungsphase sofort nach Erkennung des lokalen Maximums M der CO-Konzentration oder demgegenüber um einen definierten, vorgegebenen Zeitraum verzögert erfolgen. Der Verzögerungszeitraum kann z.B. experimentell ermittelt und davon abhängig gemacht werden, wieviel  $\text{H}_2\text{S}$ -Emissionen toleriert werden sollen. Dabei wird auf eine möglichst weitgehende Desulfatisierung des Adsorberkatalysators 4 geachtet, da Untersuchungen darauf hindeuten, daß zu kurze Desulfatisierungsphasen mit nur teilweiser Sulfatregeneration auch bei mehrmaliger aufeinanderfolgender Anwendung nicht zu einer vollen Regeneration des Adsorberkatalysators 4 zu führen scheinen.

Fig. 4 zeigt in ähnlicher Weise wie Fig. 3, jedoch mit höherer Zeitauflösung, ein Kurvendiagramm für ein weiteres erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel, bei dem anstelle des CO-Sensors 5 im System von Fig. 1 eine herkömmliche Lambda-Sonde eingesetzt wird, die den Lambdawert des den Stickoxidadsorber 4 verlassenden Abgasstroms erfaßt und der Desulfatisierungssteuereinheit 2 meldet. Beim Beispiel von Fig.

-10-

4 wird nach einer 30minütigen Adsorptionsphase zu einem Zeitpunkt  $t_0=4430s$  auf einen Desulfatisierungsvorgang umgeschaltet, wiederum dadurch, daß sprungartig das Lambdaverhältnis des der Verbrennungseinrichtung 1 zugeführten Gemischs auf einen fetten Wert umgestellt wird, beispielhaft auf einen Wert von ca. 0,9. Wie aus Fig. 4 ersichtlich, ergeben sich unmittelbar nach dem Umschalten auf Desulfatisierungsbetrieb wiederum die zu Fig. 2 oben erläuterten Verläufe der Schwefeldioxid-Kennlinie  $SO_2$  und der Kennlinie  $COS$  der Kohlenstoffoxisulfid-Konzentration des Abgasstroms, d.h. ein Abfall der  $SO_2$ -Konzentration und ein temporärer Anstieg der Kohlenstoffoxisulfid-Konzentration.

Gleichzeitig ist, wie aus Fig. 4 deutlich hervorgeht, ein Abfallen des Lambdawertes  $\lambda$  der Abgaszusammensetzung stromabwärts des Stickoxidadsorbers 4, der von der Lambda-Sonde gemessen wird, zunächst nur bis auf einen Plateauwert  $\lambda_p$  zu beobachten, der ungefähr beim stöchiometrischen Wert eins liegt. Bis zu einem Zeitpunkt  $t_1=4445s$  fällt der Lambdawert  $\lambda$  des Abgases stromabwärts des Stickoxidadsorbers 4 kaum noch ab, sondern verharrt beim Plateauwert  $\lambda_p$ . Erst danach, d.h. zu diesem Zeitpunkt  $t_1$ , fällt der von der Lambda-Sonde gemessene Abgas-Lambdawert  $\lambda$  mit einer wieder relativ steil abfallenden Flanke F vom Plateaubereich  $\lambda_p$  auf den Zielwert  $\lambda_2$  ab, welcher der Umstellung auf fette Abgaszusammensetzung zu Beginn des Desulfatisierungsvorgangs entspricht, d.h. z.B. auf einen Zielwert  $\lambda_2=0,9$ . Wie aus Fig. 4 erkennbar, fällt das Auftreten dieser abfallenden Stufenflanke F des Abgas-Lambdawertes  $\lambda$  zeitlich recht genau mit einem beginnenden merklichen Anstieg der  $H_2S$ -Freisetzung zusammen, wie sie mit der Kennlinie  $H_2S$  des Schwefelwasserstoffgehaltes im Abgas stromabwärts des Adsorberkatalysators 4 in Fig. 4 veranschaulicht ist.

Aus diesem experimentellen Resultat ergibt sich, daß das Auftreten der abfallenden Stufenflanke F des Abgasluftverhältnisses  $\lambda$  in gleicher Weise als Kriterium zur rechtzeitigen Beendigung einer Desulfatisierungsphase vor merkli-

-11-

cher  $\text{H}_2\text{S}$ -Freisetzung verwendbar ist wie das lokale Maximum M der CO-Konzentration gemäß Fig. 3. Eine übermäßige Freisetzung von Schwefelwasserstoff während der Desulfatisierung kann somit dadurch vermieden werden, daß die Desulfatisierung mit dem Absinken des Abgas-Lambdawertes  $\lambda$  merklich unter den stöchiometrischen Wert eins beendet wird.

Es versteht sich, daß je nach Bedarf nur das eine oder nur das andere oder beide Kriterien in kombinierter Form zur Entscheidung über die Beendigung der Desulfatisierungsphase herangezogen werden können. Im letzteren Fall sind dann sowohl ein CO-Sensor wie auch eine Lambda-Sonde im Abgasstrang 3 stromabwärts des Adsorberkatalysators 4 angeordnet, und die Desulfatisierungssteuereinheit 2 wertet die Ausgangssignale beider Sensoren geeignet aus. Dies kann je nach Anwendungsfall eine Beendigung der Desulfatisierungsphase schon beim Auftreten des ersten der beiden Kriterien oder erst bei Auftreten auch des zweiten Kriteriums geschehen, jeweils mit oder ohne Zeitverzögerung. Zudem besteht in diesem Fall eine die Zuverlässigkeit erhöhende Redundanz, die ein rechtzeitiges Beenden der Desulfatisierung vor merklicher  $\text{H}_2\text{S}$ -Freisetzung auch noch erlaubt, wenn entweder der CO-Sensor oder die Lambda-Sonde defekt ist.

In jedem Fall wird durch die Erfindung eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung eines günstigen Abschaltzeitpunktes für die Desulfatisierungsphasen bereitgestellt, die insbesondere bei Bedarf einen Wechsel vom Desulfatisierungsbetrieb auf anschließenden Normalbetrieb mit magerer Abgaszusammensetzung schon vor der Entwicklung signifikanter Schwefelwasserstoffmengen ermöglicht. Die Erfindung benötigt keinen Schwefelwasserstoffsensor, sondern lediglich einen herkömmlichen Kohlenmonoxidsensor 5 und/oder eine herkömmliche Lambda-Sonde im Abgasstrang 3 stromabwärts des Adsorberkatalysators 4, wie in Fig. 1 gezeigt. Dies wird, wie ebenfalls in Fig. 1 illustriert, dadurch zu einer entsprechenden Desulfatisierungsvorrichtung ergänzt, daß eine Desulfatisierungssteuereinheit 2 vorgesehen ist, der das

-12-

Ausgangssignal des CO-Sensors 5 bzw. der Lambda-Sonde zugeführt ist und die in Abhängigkeit davon den Betrieb der Verbrennungseinrichtung 3 steuert. Im Anwendungsfall eines Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotors für die Verbrennungseinrichtung 1 ist die Desulfatisierungssteuereinheit 2 vorzugsweise von einem Motorsteuergerät gebildet, das im übrigen den Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotor 1 in einer herkömmlichen Weise steuert. Was die Desulfatisierungsfunktion betrifft, so schaltet die Desulfatisierungssteuereinheit 2 die Verbrennungseinrichtung 1 bei Bedarf von Mager- auf Fettbetrieb um, um eine Desulfatisierungsphase einzuleiten, und beobachtet anschließend anhand des Ausgangssignales des CO-Sensors 5 bzw. der Lambda-Sonde den zeitlichen Verlauf der Kohlenmonoxidkonzentration bzw. des Lambdawertes im Abgas stromabwärts des Adsorberkatalysators 4. Sobald die Desulfatisierungssteuereinheit 2 dadurch erkennt, daß die erfaßte Kohlenmonoxidkonzentration ihr lokales Maximum  $M$  und/oder der erfaßte Lambdawertverlauf die vom temporären Plateauwert  $\lambda_p$  aus abfallende Flanke  $F$  erreicht hat, beendet sie sofort oder um einen vorgegebenen Zeitraum verzögert die Desulfatisierungsphase, indem sie den Betrieb der Verbrennungseinrichtung 1 wieder auf Magerbetrieb umstellt.

Es versteht sich, daß sich die Erfindung bei der Abgasreinigung nicht nur von Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren, sondern auch von beliebigen anderen stationären und instationären Verbrennungseinrichtungen eignet, die schwefelhaltiges Abgas emittieren und denen eine Abgasreinigungsanlage mit Stickoxidadsorber zugeordnet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Desulfatisierung eines Stickoxidadsorbers (4) einer Abgasreinigungsanlage für eine Verbrennungseinrichtung (1), insbesondere einen Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotor, mittels von Zeit zu Zeit durchgeführter Desulfatisierungsphasen,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a ß während der jeweiligen Desulfatisierungsphase der Kohlenmonoxidgehalt und/oder der Lambdawert des den Stickoxidadsorber (4) verlassenden Abgasstroms erfaßt und ein im erfaßten zeitlichen Verlauf des CO-Gehaltes auftretendes lokales Maximum (M) und/ oder eine im erfaßten zeitlichen Verlauf des Lambdawertes auftretende, von einem temporären Plateauwert ( $\lambda_p$ ) im Bereich des stöchiometrischen Wertes eins aus auf einen Zielwert ( $\lambda_z$ ) fetter Abgaszusammensetzung abfallende Flanke (F) als Kriterium für das Beenden der Desulfatisierungsphase herangezogen wird.

2. Vorrichtung zur Desulfatisierung eines Stickoxidadsorbers (4) einer Abgasreinigungsanlage für eine Verbrennungseinrichtung (1), insbesondere einen Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotor, mit

- einer Desulfatisierungssteuereinheit (2) zur Einstellung geeigneter Desulfatisierungsbedingungen während der jeweiligen Desulfatisierungsphase,

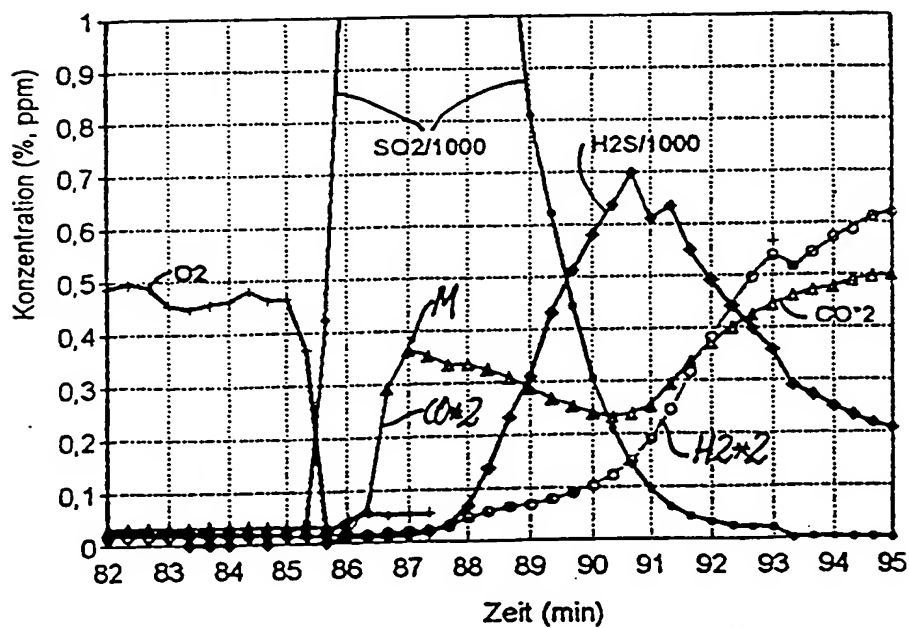
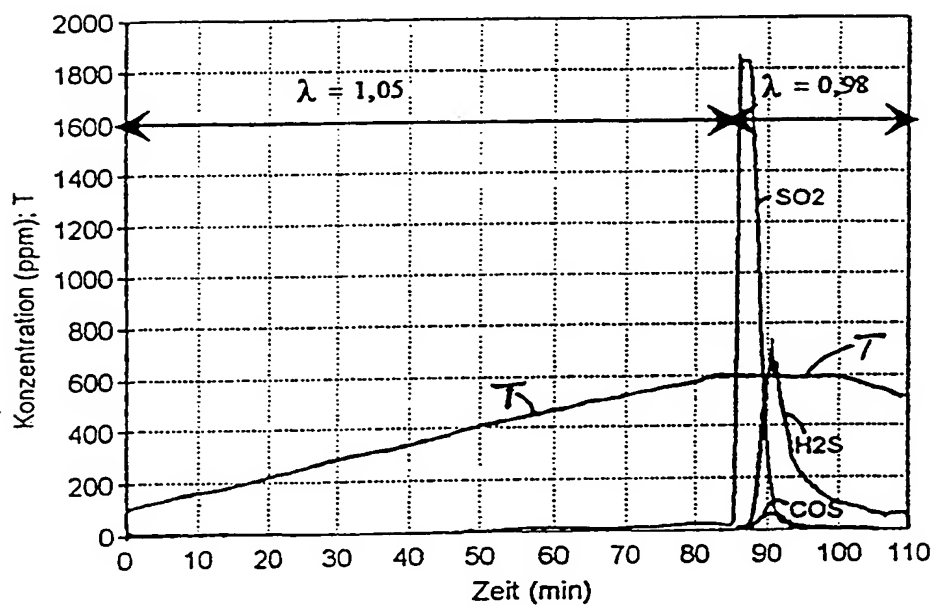
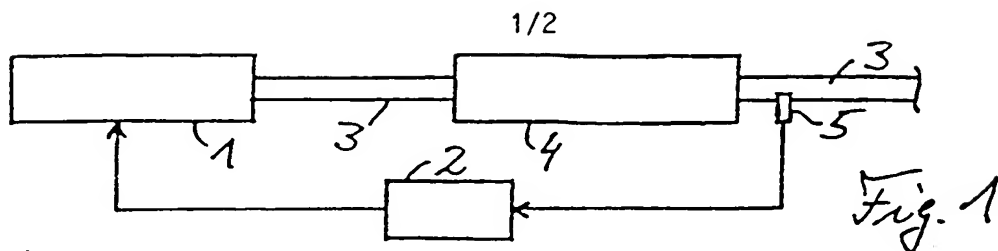
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a ß

- ein Kohlenmonoxidsensor (5) zur Erfassung des Kohlenmonoxidgehaltes und/oder eine Lambda-Sonde zur Erfassung des Lambdawertes des den Stickoxidadsorber (4) verlassenden Abgasstroms vorgesehen ist und

-14-

- die Desulfatisierungssteuereinheit (2) das Ausgangssignal des Kohlenmonoxidsensors (5) und/oder der Lambda-Sonde empfängt und hinsichtlich des Auftretens eines lokalen Maximums (M) im zeitlichen Verlauf des erfaßten Kohlenmonoxidgehaltes und/oder einer von einem temporären Plateauwert ( $\lambda_p$ ) im Bereich des stöchiometrischen Wertes eins aus auf einen Zielwert ( $\lambda_2$ ) fetter Abgaszusammensetzung abfallenden Flanke (F) auswertet und das Ende der Desulfatisierungsphase in Abhängigkeit von Zeitpunkt des Auftretens des lokalen Maximums (M) des Kohlenmonoxidgehaltes und/oder der abfallenden Flanke (F) des Lambdawertes festlegt.





2/2

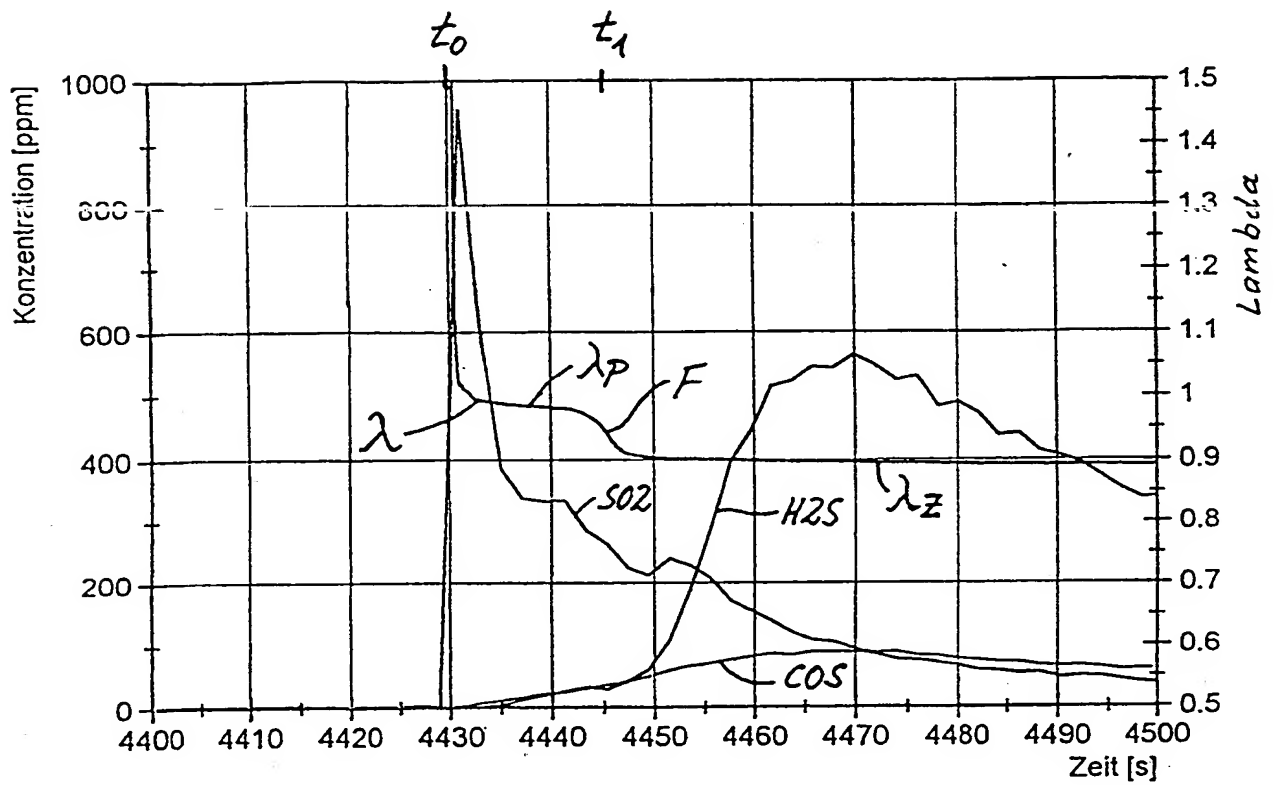


Fig. 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna II Application No

PCT/EP 00/04086

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 F02D41/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F02D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | DE 197 47 222 C (DAIMLER BENZ AG)<br>4 March 1999 (1999-03-04)<br>cited in the application<br>column 4, line 8 - line 34<br>column 5, line 24 - line 46; claim 1;<br>figure | 1,2                   |
| A          | DE 195 11 548 A (DAIMLER BENZ AG)<br>13 June 1996 (1996-06-13)<br>column 4, line 51 -column 5, line 23;<br>figures 1,2  | 1,2                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2000

Date of mailing of the international search report

30/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitter, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/EP 00/04086

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)    | Publication<br>date      |
|---|---------------------|-------------------------------|--------------------------|
| DE 19747222 C                             | 04-03-1999          | EP 0911498 A<br>JP 11218018 A | 28-04-1999<br>10-08-1999 |
| DE 19511548 A                             | 13-06-1996          | NONE                          |                          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interns des Aktenzeichens

PCT/EP 00/04086

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 F02D41/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F02D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | DE 197 47 222 C (DAIMLER BENZ AG)<br>4. März 1999 (1999-03-04)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 34<br>Spalte 5, Zeile 24 - Zeile 46; Anspruch 1;<br>Abbildung | 1,2                |
| A          | DE 195 11 548 A (DAIMLER BENZ AG)<br>13. Juni 1996 (1996-06-13)<br>Spalte 4, Zeile 51 - Spalte 5, Zeile 23;<br>Abbildungen 1,2  | 1,2                |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitter, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/04086

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19747222 C                                      | 04-03-1999                    | EP 0911498 A<br>JP 11218018 A     | 28-04-1999<br>10-08-1999      |
| DE 19511548 A                                      | 13-06-1996                    | KEINE                             |                               |